Münster. 1928, № 19

Phil. Diss.

Chemie

Ueber die Spaltung des Methans in Gegenwart von Eisen und Kobalt und die Zementierungsgleichgewichte.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf.

vorgelegt von

Heinrich Klas

aus Hemsen.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 1927

Dekan: Herr Prof. Dr. Ettlinger — Ref.: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

1928

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die besondere Stellung, die das Methan als Anfangsglied der aliphatischen Reihe der Kohlenwasserstoffe einnimmt, hat es mit sich gebracht, daß es eingehenden Untersuchungen unterworfen wurde. An erster Stelle richtete sich das Interesse auf das Studium der Synthese dieses Kohlenwasserstoffes aus seinen Elementen. Doch auch der umgekehrte Vorgang, der Zerfall des Methans durch thermische Einwirkung, ist in umfassender Weise Gegenstand der Untersuchung gewesen. Berthelot[1]) zeigte, daß bei 1300° Methan vollständig gespalten ist. Er erhitzte zu diesem Zweck Methan in Quarzgefäßen und stabilisierte den eingetretenen Zustand durch plötzliches Abschrecken, um Veränderungen in der Abkühlungszone zu verhindern. Die englischen Forscher Bone[2]) und Jerdan versuchten bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff durch Synthese aus den Elementen festzustellen; sie leiteten bei 1150—1200° Wasserstoff über gereinigte Zuckerkohle und fanden eine Ausbeute von ungefähr 1 % Methan. Weitere Beobachtungen machten Pring[3]) und Hutton über Bildung von Methan im elektrischen Lichtbogen; jedoch erhielten sie eine etwas geringere Ausbeute als Bone und Jerdan. Eingehender beschäftigten sich Mayer[4]) und Altmayer mit dem Methangleichgewicht. Ihre Untersuchungen erstreckten sich über das Temperaturgebiet von 470—620°. Als Katalysatoren benutzten sie Kobalt und Nickel. Aus den gefundenen Werten berechneten sie nach bekannten Methoden die Gleichgewichtswerte für die Temperaturen von 250—850°. Bei 850° sollte im Gasgleichgewichte nur noch 1,59 % Methan vorhanden sein; dementsprechend konnte bei 1100° Methan überhaupt nicht mehr beständig sein, ein Ergebnis, das im Widerspruch zu den Angaben der englischen Forscher steht. Mayer und Altmayer führten die höheren Methanwerte der letzteren auf Verunreinigungen der angewandten Kohle zurück; jedoch haben sowohl Bone als auch Pring in späteren Ar-

[1]) Ann. Chim. Phys. 6 (1905), 183.
[2]) Journ. Chem. Soc. London 71 (1897), 41.
[3]) Journ. Chem. Soc. London 89 (1906), 1591.
[4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 40 (1907), 2134.

beiten[5]) ihre Werte bestätigt gefunden. In einem mittleren Temperaturgebiet hat sich ferner noch Wl. Ipatiew[6]) mit dem Studium der Methansynthese beschäftigt. Seine Messungen beziehen sich in der Hauptsache auf den Reaktionsvorgang, so daß sie nicht als eigentliche Gleichgewichtsmessungen gewertet werden können.

Bei all diesen Untersuchungen handelte es sich entweder um die Spaltung des Methans in seine Komponenten oder um die Synthese des Methans aus seinen Komponenten, also um das Gleichgewicht

$$CH_4 = C + 2H_2.$$

Die Einstellung des Gleichgewichts kann durch Zugabe von Katalysatoren beschleunigt werden. Mayer und Altmayer verwandten zu diesem Zwecke Kobalt und Nickel. Diese Stoffe wurden nach ihrer Annahme bei der Reaktion nicht verändert. Es ist aber zu erwarten, daß die Gleichgewichtseinstellungen andere Werte annehmen werden, sobald der Bodenkörper an der Reaktion teilnimmt. Für einige Metalle kommt die Bildung von Karbiden in Frage. Als sehr geeignet zur Untersuchung in dieser Hinsicht erweist sich das Eisen wegen seiner ausgesprochenen Tendenz, Eisenkarbid zu bilden. R. Schenck und F. Krägeloh[7]) sowie R. Schenck und F. Eisenstecken[8]) haben dahingehende Versuche im Temperaturbereich von 300—720° durchgeführt. Sie fanden für jede Temperatur zwei Gleichgewichtseinstellungen. Die zuerst zu Beginn des Versuches erhaltene Einstellung mit dem kleineren Methangehalt schrieben sie dem Kohlenstoff-Wasserstoffgleichgewicht zu. Nach einiger Zeit der Einwirkung bildete sich ein zweites Gleichgewicht heraus, woran der Bodenkörper wesentlichen Anteil hatte. Dieses Karbidgleichgewicht kann man durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:

$$3\,Fe + CH_4 = Fe_3C + 2\,H_2.$$

Auch bei der Einwirkung auf Methan und Kobalt zeigten sich deutlich zwei von einander verschiedene Gleich-

---

[5]) Journ. Chem. Soc. London 93 (1908), 1197.
Journ. Chem. Soc. London 93 (1908), 1975.
Journ. Chem. Soc. London 97 (1910), 1219.
Journ. Chem. Soc. London 97 (1910), 498.
Journ. Chem. Soc. London 99 (1911), 1796.
Journ. Chem. Soc. London 101 (1912), 91.
[6]) Journ. f. prakt. Chem. 87 (1913), 497.
[7]) Dissertation Münster 1922.
[8]) Dissertation Münster 1925.

gewichtsreihen. Die erste dieser Reihen stimmte mit der beim Eisen zuerst gefundenen Reihe vollkommen überein. Sie muß also dem Kohlenstoff-Wasserstoffgleichgewicht entsprechen, da dieses von der Natur des Bodenkörpers unabhängig ist.

Stellt man die beim Eisen gefundenen Gleichgewichtswerte graphisch dar mit Temperatur als Abszisse und Methangehalt in Volumprozenten als Ordinate, so ergeben sich Kurven, die sich bei 720° schneiden. R. Schenck[9]) zeigte die Bedeutung dieses Schnittpunktes und brachte ihn in Beziehung zum Eisen-Kohlenstoffdiagramm. Er zeigte ferner an Hand dieses Diagrammes, daß unterhalb 720° noch ein Punkt existieren müsse, in dem die Eisenkarbidkurve sich verzweigt. Der eine Zweig würde die Kohlenstoffkurve bei 720° schneiden, also den vorhin genannten Schnittpunkt darstellen. Weiterhin würde diese Kurve unterhalb der Kohlenstoffkurve auf der Seite der niederen Methangehalte verlaufen. Dieselbe würde das Gleichgewicht zwischen Ferrit und verdünnten Mischkristallen zum Ausdruck bringen. Der andere Zweig müßte oberhalb der Kohlenstoffkurve auf der Seite der höheren Methangehalte verlaufen. Längs dieser Kurve würden konzentrierte Mischkristalle und Zementit miteinander und der Gasphase im Gleichgewicht stehen.

In vorliegender Arbeit sollte versucht werden, die Lage des Verzweigungspunktes in Abhängigkeit von Temperatur und Methankonzentration in der Gasphase festzustellen, ferner den Verlauf der sich ergebenden Kurven möglichst weit in das Gebiet hoher Temperaturen zu verfolgen. Weiterhin sollte auch Kobalt auf seine Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, untersucht werden.

---

[9]) Stahl und Eisen, 46 (1926), 665.

Herstellung und Reinigung der angewandten Gase.

1. Methan.

Für die Versuche mußte möglichst reines Methan beschafft werden. Zu seiner Herstellung wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Teilweise wurde das Methan, ebenso wie bei den Versuchen von Krägeloh und Eisenstecken, aus Aluminiumkarbid Al_4C_3, das nach Matignon[10]) zur Entfernung metallischen Aluminiums mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt und dann mit Alkohol gewaschen war, gewonnen. Man füllt in einen Rundkolben ungefähr 100 gr von dem gereinigten und getrockneten Aluminiumkarbid. Dann gibt man durch einen Tropftrichter soviel warmes, durch Kochen von Luft befreites Wasser hinzu, bis der Kolben mindestens zu dreiviertel gefüllt ist. Ein kleiner freier Raum muß bleiben, da die Reaktion häufig unter Aufschäumen vor sich geht. In einem Wasserbad erhitzt man nun den Kolben auf ungefähr 65—80°, bis ein regelmäßiger Strom von Methangas entweicht. Sollte die Reaktion infolge der freiwerdenden Wärme zu schnell und zu stürmisch verlaufen, so muß mit kaltem Wasser gekühlt werden. Die noch in dem Kolben und Ableitungrohr befindliche Luft ist bald verdrängt. Man leitet nunmehr das austretende Rohgas nach dem Waschen in einer mit Wasser gefüllten Waschflasche in den Gasometer. Die Gasometerflüssigkeit besteht aus Glyzerinwasser (1:10), das die Diffusion des Sauerstoffs der Luft zum Gasometerinhalt in hohem Maße verhindert. Eingelegte Zinkstangen zeigen selbst nach mehreren Monaten keine Oxydbildung.

Später wurde dieser Glyzerinwassergasometer durch einen Glockengasometer aus Kupfer mit ungefähr 25 l Inhalt ersetzt. Hier diente als Sperrflüssigkeit Vakuum- oder Transformatorenöl. Auch dieses läßt keine Luft zum Gasometerinhalt diffundieren. Ein Vorteil besteht auch darin, daß über Transformatorenöl trockene Gase aufbewahrt werden können.

Der weitere Reinigungsgang ist folgender: das Gas gelangt aus dem Gasometer in ein mit Kupferoxyd be-

[10]) Comptes rendus 145 (1907), 676.

schicktes Verbrennungsrohr, das in einem kleinen elektrischen Ofen auf 250—275° erhitzt ist. Einen derartigen elektrischen Ofen kann man leicht selbst herstellen. Man umwickelt ein passendes Messingrohr einmal mit Asbestpapier. Darüber wickelt man einen isolierten elektrischen Widerstandsdraht; im vorliegenden Falle wurde ein asbestumsponnener Nickelindraht der Firma Schniewindt, Neuenrade i. W., benutzt. Man legt die einzelnen Windungen so nahe zusammen, daß bei gegebener konstanter Stromquelle das Rohr ohne jeden eingeschalteten Widerstand die gewünschte Temperatur zeigt. Zur Vermeidung von Wärmeverlust durch Ausstrahlung umgibt man das Rohr noch mehrmals mit einer Lage Asbestschnur. Ein solcher Ofen hat den großen Vorteil, daß er lokale Ueberhitzung und damit Verbrennung des Methans ausschließt.

In diesem Verbrennungsrohr wird das Gas von seinem Wasserstoffgehalte befreit. Ebenso werden evtl. vorhandene Spuren von Siliziumwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zerstört. Zwei Waschflaschen mit 30 prozentiger Kalilauge nehmen die Verbrennungsprodukte auf. Nunmehr fängt man das Gas, das an Verunreinigungen noch Sauerstoff, Aethylen, Azetylen und Stickstoff enthält, zweckmäßig wiederum in einem Glyzerinwassergasometer auf, da ein ziemlich starker Druck angewandt werden muß, um das Gas durch die jetzt sich anschließende Folge von Waschflaschen mit Absorptionsflüssigkeiten zu treiben. Zuerst wird es in zwei Waschflaschen mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung vom Sauerstoff, dann durch rauchende Schwefelsäure vom Aethylen und teilweise vom Azethylen befreit; die sauren Dämpfe werden durch Wasser und dann durch Kalilauge entfernt. Azetylen wird in zwei Waschflaschen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert. Nach dem Entfernen der ammoniakalischen Dämpfe durch Wasser und durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Gas durch Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das austretende Gas ist bis auf Spuren von Stickstoff vollkommen rein. Bis zur Verwendung wird es in einem Quecksilbergasometer aufbewahrt. Sämtliche Verbindungen der Apparatur z. B. zwischen den einzelnen Waschflaschen sind durch Aneinanderschmelzen hergestellt. Gummiverbindungen kommen nicht vor. Die Hähne sind mit Quecksilber und die Schliffe mit Vakuumkitt gedichtet. Das Verbrennungsrohr ist durch zwei bewegliche Glasspiralen zum Herausnehmen eingerichtet.

Der andere Weg zur Beschaffung von reinem Methan ging vom Erdgas aus, das an mehreren Orten Deutschlands in größerer Menge aus der Erde strömt. Im Chemischen Institut der Universität Münster i. W. wurden zu der Zeit Untersuchungen über deutsche Erdgasquellen angestellt. Das benutzte Gas, das teils aus Neuengamme bei Hamburg, teils aus Ascheberg bei Rinkerode i. W. stammte, war sehr reich an Methan, so daß letzteres mit Hilfe der fraktionierten Destillation mit flüssiger Luft leicht rein zu erhalten war. Die Analyse des Erdgases ergab folgende Werte:

C_2H_4 =	0,21 %
C_2H_2 =	0,67 %
H_2 =	0,82 %
O_2 =	0,57 %
N_2 =	4,29 %
CH_4 =	93,44 %

Die Uebersicht der Siedepunkte zeigt, daß eine Trennung durch fraktionierte Destillation leicht möglich ist:

H_2	siedet	bei	- 252,6°
N_2	„	„	- 195,7°
O_2	„	„	- 182,8°
CH_4	„	„	- 164,0°
C_2H_4	„	„	- 102,0°
C_2H_2	„	„	- 95,0°

Die Destillationsmethode sei im folgenden kurz beschrieben. Man verbindet das Vorratsgefäß, das das Erdgas enthält, durch einen dickwandigen Schlauch mit dem Kondensationsgefäß. Dazwischen schaltet man einen Blasenzähler mit Schwefelsäure ein. Durch einen kräftigen Strom des austretenden Erdgases wird die Luft aus dem Blasenzähler und dem Kondensationsgefäß vertrieben. Nun schließt man den nach außen führenden Hahn des Kondensationsgefäßes, läßt aber die Verbindung mit dem Vorratsgefäß offen. Darauf kühlt man von unten mit flüssiger Luft und reguliert durch vorsichtiges Heben und Senken des Gefäßes mit flüssiger Luft die Kondensation. In dem Kondensationsgefäß können ungefähr 30 l Gas kondensiert werden. Nach der Füllung unterbricht man die Kondensation und verbindet das gefüllte Kondensationsgefäß durch einen Dreiwegehahn mit einem leeren Gasometer. Ungefähr 7 l läßt man nun ins Freie absieden, die Mittelfraktion, etwa 15 l,

fängt man in dem Gasometer auf; der Rest wird als unrein ins Freie strömen gelasen.

Das im Gasometer befindliche Gas ist verhältnismäßig rein; doch zeigen häufig ausgeführte Analysen größere Schwankungen im Stickstoffgehalt, von dem Mengen von 0,00 % — 2,00 % darin vorkommen können. Wahrscheinlich ließe sich der Stickstoff quantitativ entfernen, wenn man die Fraktionierung in aneinander geschmolzener Apparatur ausführen und wiederholen würde. Andere Verunreinigungen sind in analystisch nachweisbarer Menge nicht vorhanden.

2. Wasserstoff.

Für die Synthese des Methans mußte reiner Wasserstoff vorhanden sein. Seine Herstellung aus Aluminium und Kalilauge ist lästig und unangenehm, da nach dem Benetzen des Aluminiums mit Kalilauge die Wasserstoffentwicklung mehrere Stunden fortdauert und die Apparatur selbst nach der Herstellung der gewünschten Menge Wasserstoff noch der Ueberwachung bedarf. Außerdem ist der austretende Wasserstoff noch durch Kohlenwasserstoffe verunreinigt. Ich ersetzte deshalb diese Herstellungsweise durch das elektrolytische Verfahren, das um so vorteilhafter ist, da auch der gleichzeitig entwickelte Sauerstoff in der Gasanalyse Verwendung findet.

In einem Gefäß mit 30 %iger Kalilauge hängen zwei Glasglocken von je etwa 1 l Inhalt; die eine davon enthält die Anode, die andere die Kathode. Beide Elektroden sind aus Nickeldrahtnetz hergestellt. Als Stromzuführung dienen Nickelstäbe, die an die Elektroden angelötet sind. Beim Anschließen an die 22-Voltleitung erhält man bei einem Stromdurchgang von 1,5—3,0 Ampère, je nach der Größe des eingeschalteten Widerstandes, eine leicht zu beherrschende Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode und von Sauerstoff an der Anode. Das Wasserstoffgas wird zur Entfernung des evtl. beigemengten Sauerstoffs über eine glühende Kupferspirale geleitet. Eine Wasserflasche mit Kalilauge dient als Blasenzähler. Nach dem Trocknen mit Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd wird der vollkommen reine Wasserstoff in einem Quecksilbergasometer aufgefangen.

3. Sauerstoff.

Der an der Anode entwickelte Sauerstoff wird von Wasserstoff durch Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd

befreit und nach dem Passieren einer mit Kalilauge beschickten Waschflasche in einem Gasometer mit Wasser als Sperrflüssigkeit aufbewahrt. Glyzerinwasser darf selbstverständlich nicht benutzt werden, da das Glyzerin durch Sauerstoff oxydiert wird.

Gasanalyse.

Bei der Ausführung der Versuche war eine große Zahl von Gasanalysen durchzuführen. Es handelte sich dabei um die Feststellung des Gehaltes an Methan, Wasserstoff, Stickstoff, Azetylen bezw. Kohlenoxyd, Aethylen und in einigen Fällen an Stauerstoff. Da die prozentuale Zusammensetzung der Gasproben keine großen Unterschiede zeigte, konnten die Analysen ohne Fehler in Absorptionspipetten mit größeren Mengen Absorptionsflüssigkeit, die vorher mit dem zu analysierenden Gase gesättigt war, durchgeführt werden. Anfangs benutzte ich eine gewöhnliche Hempelbürette, die in bekannter Weise mit den einzelnen Absorptionspipetten in Verbindung gesetzt wurden. Methan und Wasserstoff wurden nach der Explosionsmethode bestimmt.

Später haben wir eine Analysenapparatur konstruiert, die den Vorteil hat, daß Gummiverbindungen dabei nicht vorkommen, und die ein schnelles Analysieren gestattet. Eine Abbildung dieser Apparatur wird in nächster Zeit in der Zt. f. anorg. u. allg. Chemie erscheinen. Weiterhin wird daselbst die Wirkungsweise beschrieben und die Genauigkeit an einer Anzahl Analysen dargetan werden.

An dieser Stelle sei nur einiges mitgeteilt. Es handelt sich im Grunde genommen um einen Orsat-Apparat, der für die exakte Gasanalyse ausgebaut ist. Die Absorptionsflüssigkeiten sind, mit Ausnahme der rauchenden Schwefelsäure, durch Quecksilber gegen die äußere Atmosphäre abgeschlossen. Die einzelnen Pipetten enthalten: 1. verdünnte Salzsäure, um die ammoniakalischen Dämpfe wegzunehmen. Eine seitliche Ableitung ermöglicht es, die Salzsäure mit Leichtigkeit durch ein anderes Absorptionsmittel zu ersetzen: 2. dreißigprozentige Kalilauge zur Absorption der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure; 3. rauchende Schwefelsäure, welche Aethylen und teilweise auch Azetylen absorbiert; 4. ammoniakalisches Kupferchlorür, um Azetylen und Kohlenoxyd zu bestimmen. Sauerstoff kann in der ersten Pipette bestimmt werden, wenn man die Salz-

säure durch alkalisches Natriumhydrosulfit nach Franzen[11]) ersetzt. Die anderen Pipetten werden nach Abnahme des Druckschlauches durch Saugen mit der Bürette mit den entsprechenden Absorptionsflüssigkeiten gefüllt.

Der Analysengang ist folgender: Mit Hilfe eines geeigneten Gasröhrchens bringt man das Gas, das man mittels der Töplerpumpe abgenommen hat, zum Analysenapparat, zieht durch Senken des Niveaugefäßes das Gas in die Bürette und mißt. Hierauf führt man die einzelnen Absorptionen in bekannter Reihenfolge aus. Der Rest des Gases, der aus Methan, Wasserstoff und evtl. Stickstoff besteht, wird in der Verbrennungspipette nach Dennis-Winkler verbrannt. Man mißt eine genügende Menge Sauerstoff ab, führt sie in die Verbrennungspipette über, bringt die Platinspirale zum Glühen und führt langsam das zu untersuchende Gas zu. Es bildet sich bei richtiger Strömungsgeschwindigkeit etwas oberhalb der glühenden Spirale eine Flammenzone aus, die eine vollständige Verbrennung bewirkt. Nach Erlöschen dieser Flamme läßt man noch etwa 1 Minute lang glühen. Dann unterbricht man den elektrischen Strom, läßt gut abkühlen, führt den Gasrest, der aus Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff besteht, in die Bürette über und mißt die Kontraktion. Nach der Bestimmung des Kohlendioxydes hat man alle Daten, die zur Berechnung der einzelnen Bestandteile notwendig sind. Zur Kontrolle kann man noch die nicht verbrauchte Menge Sauerstoff mit alkalischem Natriumhydrosulfit nach Franzen absorbieren und bestimmen. Die Verbrennungsmethode nach Dennis-Winkler hat vor der Explosionsmethode den Vorteil, daß Stickstoff auch dann nicht verbrannt wird, wenn man zur Verbrennung reinen Sauerstoff verwendet; das Verfahren ist also bequem und handlich.

Die angegebene Analysenapparatur arbeitet schnell und vor allen Dingen genau; die Analysenfehler sind nie größer als 0,10 %. Eine solche Genauigkeit ist bei den in Frage stehenden Versuchen erforderlich, da der Unterschied der einzelnen Gleichgewichtswerte unter Umständen sehr gering ist.

---

[11]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 39 (1906), 2069.

Die Herstellung des Bodenkörpers.

A. Für die Versuche mit Eisen:

Zur Herstellung des Bodenkörpers wird grundsätzlich das Verfahren von R. Schenck[12]) und F. Zimmermann benutzt Anstatt Bimsstein diente geglühter Magnesit als Substrat, auf das Eisen niedergeschlagen wurde. 5,15 g reinstes Eisennitrat wird in seinem Kristallwasser geschmolzen; in die Schmelze trägt man 10 g gut geglühten Magnesit in Stücken von Erbsengröße ein. Der poröse Magnesit saugt die Schmelze fast vollständig auf. Man trocknet die mit Ferrinitrat getränkten Stücke im Trockenschrank und glüht darauf scharf zur Entfernung der Stickoxyde. Nach dem Reduzieren im Wasserstoffstrom bringt man das Material in ein Schiffchen und überführt es in das eigentliche Reaktionsrohr. Hier wird noch mehrere Male scharf mit Wasserstoff reduziert. Es ergab sich aber bald, daß bei höheren Temperaturen der nach obigen Angaben hergestellte Bodenkörper noch lange Zeit kleine Mengen Kohlendioxyd abgab. Durch Anwesenheit einer Phase, die Sauerstoff enthält, werden jedoch Nebenreaktionen verursacht; es ist leicht einzusehen, daß die Gegenwart von Sauerstoff in der Gasphase sich in der Analyse durch das Auftreten von Kohlenoxyd zu erkennen gibt, da bei diesen hohen Temperaturen das Wassergasgleichgewicht sich herausbildet. Dadurch wird aber das Methan-Wasserstoffgleichgewicht unübersichtlich. Hat man jedoch den Bodenkörper einige Zeit für einen Versuch, dessen Ergebnisse selbstverständlich unbrauchbar sind, benutzt, bis nur noch Spuren von Kohlenoxyd auftreten, und reduziert und entkohlt man denselben jetzt scharf mit Wasserstoff, so ist er gut brauchbar. Bei den hohen Temperaturen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit ohnehin schon groß ist, kann man ohne Nachteil reines Eisen, das in dünner Schicht in einem Aloskaschiffchen untergebracht ist, als Bodenkörper benutzen. Reines Eisen stellt man durch Reduzieren mit Wasserstoff aus Eisenoxyd her. Für einige Versuche benutzte ich als Bodenkörper reinen Zementit, wie ihn Schenck[13]) und Stenkhoff für ihre Versuche über die Säurezerlegung des Eisenkarbides benutzt hatten. Gewöhnlich enthält derselbe noch 1—2 % Eisenoxyd, entstanden durch nachträgliche Oxydation des Präparates beim Aufbewahren. Durch mehrstündiges Er-

[12]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 36 (1903), 1231.

[13]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 161 (1927), 287.

hitzen im Vakuum auf 650—680° wird der Sauerstoff vollständig entfernt. Bei dieser Temperatur reagiert Zementit mit Eisenoxyd unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Hiernach besteht der Bodenkörper aus Zementit mit wenigen Prozenten Ferrit.

B. Für die Versuche mit Kobalt:

Als Bodenkörper diente reines metallisches Kobalt. Reinstes Kobaltnitrat wird in wenig Wasser gelöst und durch ein kleines Filter filtriert; hierbei werden Papierfasern, Staub und andere Verunreinigungen entfernt. Die Lösung wird nunmehr zur Trockene verdampft, und der Rückstand zur Ueberführung in Kobaltoxyd scharf geglüht. Das Oxyd reduziert man im Wasserstoffstrom. In einigen Stunden ist die Reduktion beendet. Von dem Kobaltmetall bringt man eine abgewogene Menge in ein Aloskaschiffchen und führt letzteres in das Reaktionsrohr ein. Ein nachträgliches Reduzieren in der eigentlichen Versuchsapparatur ist kaum noch notwendig.

Versuchsanordnung.

Im Prinzip ist das angewandte Verfahren etwa folgendermaßen: der Bodenkörper befindet sich in einem evakuierten Porzellanrohr und ist auf bestimmte Temperatur erhitzt. Nun läßt man eine gewisse Menge Methan oder ein Gemisch von Methan und Wasserstoff zuströmen und schließt den Hahn des Zuführungsrohres. Am Manometer beobachtet man jetzt die Druckänderung; die Reaktionen $CH_4 = C + 2H_2$ und $3Fe + CH_4 = Fe_3C + 2H_2$ sind mit Volumänderung verknüpft; da aber das zur Verfügung stehende Volumen konstant ist, tritt nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetze eine entsprechende Druckänderung auf. Wenn nach einiger Zeit keine Druckänderung mehr zu beobachten ist, wartet man zweckmäßig noch 1—3 Stunden, um die Reaktion sicher bis zur Gleichgewichtslage gehen zu lassen. Vorteilhaft hat man soviel Gas in das Reaktionsrohr gegeben, daß nach Einstellung des Gleichgewichts der Innendruck 760 mm beträgt. Man kann dann eine Umrechnung auf diesen Druck umgehen. Nun nimmt man das Gas mit der Töpler-Pumpe ab; einen Teil davon unterwirft man der Analyse. Inzwischen läßt man zum Bodenkörper neues Gas treten.

Eine Abbildung der Versuchsapparatur ist in der Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie 164 (1927), 158 wiedergegeben.

In einem Gasometer befindet sich reines Methan, in einem anderen reiner Wasserstoff; der dritte Gasometer enthält ein Gemisch beider Gase. Die Herstellung und Reinigung der Gase ist weiter oben schon beschrieben worden. Durch das Rohrsystem können die Gasometer miteinander in Verbindung gesetzt werden, so daß in einem derselben beliebige Gemische hergestellt werden können. Ferner können die einzelnen Gasometer mit dem Porzellanrohr, das den eigentlichen Reaktionsraum bildet, in Verbindung gebracht werden. Mit Hilfe der Töpler-Pumpe ist es möglich, das Rohrsystem nebst dem Porzellanrohr zu evakuieren.

Gewöhnlich sind in einem Ofen zwei Porzellanrohre untergebracht. Eine Verzweigung des Zuführungsrohres erlaubt dieses ohne weiteres. Die Porzellanrohre haben sich bis zu Temperaturen von 900° gut bewährt; dann wird aber die Durchlässigkeit für Wasserstoff merklich groß.

Der Bodenkörper befindet sich in einem Aloskaschiffchen im hinteren Ende des Porzellanrohres. Ein Porzellanstab füllt den toten Raum teilweise aus, so daß der Inhalt des Rohres etwa 40—50 ccm beträgt. Das Rohr selbst ist durch einen Schliff mit dem Zuführungsrohr verbunden. Der Schliff ist mit Vakuumkitt gedichtet. Sämtliche Teile der Apparatur sind vakuumdicht miteinander verbunden; Gummidichtungen und Gummiverbindungen kommen nicht vor.

Das Porzellanrohr liegt fast wagerecht in einem elektrischen Röhrenofen. Bei den ersten Versuchen diente zur Speisung des Ofens der dem städtischen Leitungsnetz entnommene Strom. Die starken und häufigen Schwankungen desselben wurden durch Temperaturregler, die bei zu hoher Ofentemperatur den Heizstrom durch Einschalten von Widerständen verringerten und im entgegengesetzten Falle durch Herausnahme von Widerständen die Stromintensität erhöhten, ausgeglichen. Später konnte diese umständliche Einrichtung entbehrt werden, da eine große Akkumulatorenbatterie, die uns von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt war., hinreichend konstanten Strom lieferte. Die Batterie war direkt als Pufferbatterie zwischen das städtische Leitungsnetz und

die Oefen geschaltet. Bei Benutzung dieser Batterie schwankte die Ofentemperatur selbst bei einer Heizdauer von mehreren Tagen höchstens um 2°. Die Temperatur wird mit Thermoelement und Millivoltmeter gemessen; die Enden der Thermoelementdrähte tauchten in Glyzerin, dessen Temperatur gemessen und nach der von Goerens[14]) gegebenen Tabelle in Anrechnung gebracht wurde.

Die Ausführung der Versuche.

Der abgewogene und reduzierte Bodenkörper, der sich in einem Aloskaschiffchen befindet, wird in das gut gereinigte Porzellanrohr gebracht. Das letztere wird nun so in den Ofen eingeführt, daß das Schiffchen sich innerhalb des konstanten Temperaturgebietes befindet. Diese Zone der Temperaturkonstanz ist vorher genau durch Ausmessen mit dem Thermoelement bestimmt worden. Nach dem Einbringen des Füllstabes schiebt man das Porzellanrohr über den Schliff des Zuführungsrohres und dichtet mit Vakuumkitt. Darauf evakuiert man das Rohr, um es auf seine Dichtigkeit zu prüfen. Die Ofenöffnungen werden mit Porzellanstücken und Lehmklötzen ausgefüllt und an den Enden mit Asbest verstopft. Die Lötstelle des Thermoelementes befindet sich in der Zone der Temperaturkonstanz. Durch Einschalten des elektrischen Stromes heizt man den Ofen allmählich an; dabei gibt der Bodenkörper etwas absorbiertes Gas ab. Bei etwa 400° läßt man zum ersten Male Wasserstoff zum Bodenkörper treten. Nach kurzer Zeit pumpt man dasselbe ab, läßt wiederum Wasserstoff zutreten, pumpt abermals ab und wiederholt dieses Zugeben und Abpumpen des Wasserstoffs mehrere Male. Hierauf läßt man etwa 12 Stunden lang das Rohr im Vakuum in Verbindung mit dem Phosphorpentoxydgefäß der Töpler-Pumpe stehen. Die bei der Reduktion entstandene Feuchtigkeit ist dann vollständig entfernt. Sobald nun das Millivoltmeter die gewünschte Temperatur anzeigt, evakuiert man das Rohr und läßt dann reines Methan oder ein Methan-Wasserstoffgemisch zum Bodenkörper treten und reagieren. Das Manometer zeigt das Ende der Reaktion an. Nach einiger Zeit nimmt man das Gas mit Hilfe der Töpler-Pumpe vollständig ab; den ersten Teil unterwirft man der Analyse. Inzwischen hat man neues Gas zum Bodenkörper treten

[14]) Einführung in die Metallographie, 2. Auflage, Seite 150.

lassen. Auf diese Weise findet man eine Reihe von Analysenwerten bei derselben Temperatur; die erhaltenen Methan- bezw. Wasserstoffwerte können einander gleich, aber auch von einander verschieden sein. An den Bodenkörper wird mit steigender Zahl der Analysen eine steigende Menge Kohlenstoff abgegeben. Dabei auftretende Reaktionen wie Karbidbildung, Mischkristallbildung usw. bedingen den verschiedenen Wert des Methan- bezw. des Wasserstoffgehaltes.

Umgekehrt erreicht man durch Zugabe von Wasserstoff zu dem gekohlten Bodenkörper eine Synthese des Methans. Hierbei zeigt die Druckverminderung am Manometer den Verlauf der Reaktion an.

Versuche und Versuchsergebnisse.

Im folgenden sind zuerst die Versuche, bei denen Eisen als Bodenkörper diente, aufgeführt. Auf welche Art der Bodenkörper bei den einzelnen Versuchen hergestellt war, wird jeweils angegeben werden. Maßgebend für die Anordnung der Ergebnisse auf den folgenden Seiten ist die zeitliche Aufeinanderfolge, in der dieselben gefunden wurden.

Bei den Vorversuchen wurden in dem Gas, das aus dem Reaktionsrohr herausgenommen wurde, bei der Untersuchung große Mengen (bis 15 %) eines Bestandteiles gefunden, der durch ammoniakalisches Kupferchlorür absorbiert wurde. Es handelte sich dabei in der Hauptsache um Kohlenoxyd. Zum Nachweis, daß Azetylen nur in Spuren in Frage kommen konnte, stellte ich einen Versuch an: Ich ließ reines Methan im langsamen Strom über 3 g reduziertes Eisen bei 800° strömen. Das Eisen war in bekannter Weise auf 20 g geglühtem Magnesit niedergeschlagen. Das austretende Gas passierte eine Waschflasche, die mit einer ammoniakalischen, durch Hydroxylaminchlorhydrat reduzierten Kupfersalzlösung[15]) beschickt war. Es bildete sich kein Niederschlag, obgleich eine Analyse des austretenden Gases zu ungefähr 6 % einen Bestandteil aufwies, der in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert wurde. Der exakte Beweis, daß Kohlenoxyd vorlag, wurde durch die Gasanalyse erbracht. Von ein und derselben Gasprobe schüttelte ich einen Teil mit ammoniakalischer Kupferchlorür-

[15]) Jlosvay, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 32 (1899), 2697.

lösung, bestimmte dadurch den absorbierbaren Bestandteil und ließ dann mit Sauerstoff explodieren; den anderen Teil brachte ich ohne vorherige Absorption zur Explosion. Es ergab sich nun, daß das Volumen der gebildeten Kohlensäure im letzten Falle genau um das Volumen des absorbierbaren Bestandteils größer war als im ersten Fall. Das ist aber nur möglich, wenn Kohlenoxyd vorliegt, wie nachstehende Gleichungen ohne weiteres zeigen:

I. $2CO$ (2 Vol.) $+ O_2 = 2\ CO_2$ (2 Vol.)

II. $2\ C_2H_2$ (2 Vol.) $+ 5O_2 = 4\ CO_2$ (4 Vol.) $+ 2\,H_2O$.

Das Auftreten des hohen Gehaltes an Kohlenoxyd macht eine Orientierung über bestehende Gleichgewichte unmöglich. Doch geht aus vielen Analysen hervor, daß bei 800° in der Nähe von 6 % Methangehalt in der Gasphase ein Gleichgewicht vorhanden ist.

Versuch 1.

Bodenkörper: Um die Entstehung von Kohlenoxyd zu verhindern, wurde der Bodenkörper von den Vorversuchen nach langem Behandeln mit Wasserstoff benutzt.

Reaktionsgas: CH_4 = 10,94 %, H_2 = 88,88 %, C_2H_2 = 0,07 %, N_2 = 0,11 %.

	Ruhendes Gas					Methanzerfall	
Temp. °C	t	p mm	V ccm	C_2H_4 ccm	CO, C_2H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
800	1,5	760,0	24,66	—	0,06	0,17	95,09	4.91
	3,5		24,56	0,01	0,00	0,08	94,68	5,32
	2.75		24,50	0,11	0,00	0,18	93.46	6,54
	17		24,56	0,00	0,30	0,27	93,29	6,71
	5,5		24,54	—	0,58	0,09	94,14	5,86
	2		24,25	0,01	0,18	0,23	92,92	7,08
	16		24,25	—	0,21	0,40	92,81	7,19
	6		24,41	—	0,18	1,10	94,74	5,26
	3		24,45	0,00	0,22	0,39	91,23	8,77
	6		25,57	—	0,11	0,15	93,34	6,66
	2,5		25,29	—	0,47	0,22	94,14	5,86
	13,5		24,58	—	0,23	0,09	93,90	6,10
	6,5		24,56	0,00	0,15	0,15	93,86	6,14

Erklärung: t bedeutet die Zeit in Stunden, während der das Gas mit dem Bodenkörper in Berührung war;

p gibt den Druck in mm Hg an, der bei der Abnahme der Analysenprobe im Reaktionsrohr herrschte. Bei den ersten Versuchen wurde der durch Zerfall von Methan gebildete Ueberdruck durch schnelles Oeffnen und Schließen eines Hahnes gegen die äußere Atmosphäre ausgeglichen. Später zeigte ein eingebautes Manometer den Druck exakt an;

C_2H_4 ergibt sich als Differenz bei der Absorption mit rauchender Schwefelsäure;

CO, C_2H_4 gibt die Menge Gas an, die durch ammoniakalisches Kupferchlorür absorbiert wird.

Ergebnis: Der Versuch zeigt, daß der prozentuale Gehalt des Methans von einem niederen Wert (4,91 %) ansteigt bis zu einem maximalen Wert von 8,77 %. Darauf stellt sich ein durchschnittlicher Gehalt von 6,24 % Methan ein.

Versuch 2.

Bodenkörper: 5,15 g Eisennitrat auf 10 g geglühtem Magnesit niedergeschlagen, geglüht und sehr lange mit Wasserstoff reduziert.

Anmerkung: Die Tabelle der Versuchsergebnisse ist in der Zt. f. anorg. u. allgem. Chemie 164 (1927), 173 (Versuch 15) aufgeführt.

Ergebnis: Auch dieser Versuch bei 750° zeigt ein Ansteigen der Methanwerte. Der niedrigste Wert ist 7,89 %, der höchste 12,15 %. Ein mittlerer Wert von 9,36 % stellt sich beim Behandeln des Bodenkörpers mit Wasserstoff ein.

Versuch 3a und 3b.

Bodenkörper: wie in Versuch 2 hergestellt.

Anmerkung: Die zahlenmäßigen Versuchsergebnisse sind in der Zt. f. anorg. u. allgem. Chemie 164 (1927), 137—138 (Versuch 16a u. 16b) wiedergegeben.

Ergebnis: Der prozentuale Gehalt an Methan in der Gasphase steigt von einem niedrigen Wert (3,15 %) an zu einer Reihe von Maximalwerten, deren Durchschnitt 8,20 % Methan beträgt. Darauf tritt wieder ein Abfall ein zu einem mittleren Wert von 6,43 %.

Auch bei der Synthese stellt sich im Anfange ein

mittlerer Wert ein, der dem oben gefundenen nahe kommt, nämlich 6,27 %. Bei Wegnahme größerer Mengen Kohlenstoff aus dem Bodenkörper kommt man zu einem Wert, der dem Anfangswert von 3a entspricht, nämlich 3,24 % Methan.

Versuch 4.

Bodenkörper: Der Bodenkörper von Versuch 3b wird scharf reduziert bis in einer Probe kein Methan mehr nachweisbar ist.

Reaktionsgas: CH_4 = 4,8 %, H_2 = 95,1 %, N_2 = 0,1 %.

Ruhendes Gas. Methanzerfall.

Temp. °C	t	p mm	V ccm	C_2H_4 ccm	CO, C_2H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
800	3	756,1	24,60	0,00	0,10	0,00	96,24	3,76
	7	761,8	25,90	—	—	—	95,42	4,58
	14	757 3	26.92	—	—	—	96,60	3,40
	2	756,9	29,25	—	0,19	0,18	94,83	5,17

Ergebnis: Wenn man ein Gasgemisch mit geringem Methangehalt anwendet, gelingt es, den niedrigsten Wert für Methan bei 800° festzustellen. Als Mittelwert ergibt sich 3,58 % CH_4.

Versuch 5.

Bodenkörper: Der Bodenkörper von Versuch 4 wird nach langem Behandeln mit Wasserstoff benutzt.

Anmerkung: Tabelle s. Zt. f. anorg. u. allgem. Chemie 164 (1927), 172 (Versuch 13 und 14).

Ergebnis: Es wird eine Reihe von Werten gefunden, deren graphische Darstellung eine Kurve ergibt, die die von Eisenstecken gefundene Karbidkurve bei etwa 695° trifft.

Versuch 6.

Bodenkörper: Derselbe wie bei Versuch 5.

Anmerkung: Tabelle s. Zt. f. anorg. u. allgem. Chemie 164 (1927), 171 (Versuch 12).

Ergebnis: Es werden Werte gewonnen, die in Bezug auf den Methangehalt die in früheren Versuchen gefun-

denen Maximalwerte nicht erreichen. Sie gehören der Kohlenstoffkurve an.

Versuch 7.

Bodenkörper: 5,15 g Eisennitrat auf 10 g geglühten Magnesit niedergeschlagen, geglüht und lange mit Wasserstoff reduziert.

Reaktionsgas: CH_4 = 18,15 %, H_2 = 81,85 %.

Ruhendes Gas. Methanzerfall.

Temp. °C	t	p mm	V ccm	C_2H_4 ccm	CO, C_2H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
760	9	762,3	39,00	0,00	0,73	0.03	93,01	6,99
	16	766,0	39,53	0,00	0,73	0,33	88,00	12,00

Ergebnis: Es ergibt sich als niedrigster Wert für Methan bei 760° 6,99 %.

Versuch 8.

Dieser und der folgende Versuch sind mit Zementit als Bodenkörper durchgeführt worden. Eisenkarbid wird in einem Aloskaschiffchen abgewogen und in das Reaktionsrohr eingeführt. Um etwa vorhandenes Oxyd zu entfernen, erhitzt man im Vakuum auf 650—680°. Das dabei sich entwickelnde Gas wird abgepumpt. Die letzten Spuren von Oxyd werden sehr schwer entfernt, so daß man vorteilhaft den Bodenkörper 1 oder 2 mal auf kurze Zeit mit Wasserstoff behandelt. Der oberflächlich gebildete Ferrit wurde durch Methan in kurzer Zeit wieder zementiert.

Bodenkörper: 2 g Eisenkarbid.

Reaktionsgas: CH_4 = 6,70 %, H_2 = 93,30 %.

Ruhendes Gas. Methansynthese.

Temp. °C	t	mm	V ccm	C_2H_4 ccm	CO, C_2H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
800°	7	783,0	38,15	0,00	0.68	0,00	92,60	7,40
	17	772,3	34,50	0,00	0,31	0,00	93,50	6,50
	24	768,9	37,45	0,00	0,36	0,01	92,02	7,98

Ergebnis: Es ist nicht gelungen, durch Synthese den höchsten Wert an Methan, der beim Zerfall des Methans über Eisen sich herausgestellt hat, zu erreichen. Doch kommt das Ergebnis der Probe Nr. 3 diesem Werte ziemlich nahe.

Versuch 9.

Bodenkörper: 1,04 g Eisenkarbid.

Reaktionsgas: CH_4 = 39,35 %, H_2 = 59,15 %, N_2 = 1,50 %.

Ruhendes Gas. Methanzerfall.

Temp. °C	t	p mm	V ccm	C_2H_4, CO, C_2H_2 ccm		N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
740°	72	734,3	28,84	0,00	0,04	1,19	86,35	13,65
	70	763,5	24,46	0,00	0.09	0,68	87,05	12,95
760°	22	743,5	24,27	0,00	0,02	0,10	88,00	12,00
770°	25	749,0	23,89	0,00	0,00	0,75	88,19	11,89
	36	779,1	23,00	—	0,00	0,23	89,39	10,61
	72	758,1	23,91	—	0,03	0,42	89,55	10,45
780°	24	751,5	27,24	0,00	0,03	0,73	88,92	11,08
800°	36	758,4	24,05	0,00	0,00	0,44	91,56	8,44
	29	753,1	25,70	—	0,08	0,51	91,75	8,25
	29	769,5	25,99	—	0,00	0,52	91,40	8,60
	26	761,2	25,46	0,00	0,02	0,54	91,32	8,68
900°	24	759 8	24,32	0,00	0,00	0,09	94,41	5,59

Ergebnis: Wie zu erwarten war, stellten sich die maximalen Werte des Methangehaltes ein. Die Messung bei 900° ist insofern unsicher, als sich später herausstellen wird, daß bei diesen Temperaturen das Material des Aloskaschiffchens unter Umständen an der Reaktion teilnehmen kann (S. Kobalt).

Versuch 10.

Bodenkörper: 1,87 g Eisen, durch Reduktion von reinem Eisenoxyd hergestellt.

Reaktionsgas: CH_4 = 4,02 %, H_2 = 95,98 %.

Ruhendes Gas. a) Methanzerfall.

Temp. °G	t	p mm	V ccm	C_2H_4, CO, C_2H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
850°	6	774,9	23,74	0,00	0,18	0,17	98,81	1,19
865°	20	749,5	24,92	—	0,20	0,29	98,96	1,14
880	22	756,7	23,36	—	0,20	0,13	99,23	0,77
680	18	761,9	23.17	—	0,17	0,14	99,08	0,92
	6	765,4	23,76	0,00	0.00	0,16	99,11	0,82
b) Methansynthese: Bodenkörper von a) wird mit reinem Wasserstoff behandelt.								
890	22	757,9	25,49	0,00	0.05	0,05	99,30	0,70
c) Methanzerfall: Reaktionsgas: CH_4 35,00 %, H_2 = 64,01 %, N_2 = 0,99 %.								
880	16	745,0	24,42	0,00	0,19	0,61	98.06	1,94
	12	757,3	24,26	—	0,13	0,73	97,41	2,59
	12	753,2	23,49	—	0,12	0,80	96,56	3.44
	11	756,0	23,89	—	0,04	0,67	96,43	3,57
	52	760,0	24,96	0,00	0,31	0,82	96,20	3.80

Ergebnis: Die ersten Proben geben die Lage des unteren Gleichgewichts an. Beim Methanzerfall c) finden wir steigende Werte für Methan, die einem Endwert zustreben.

Anmerkung: Ein Parallelversuch mit 2 g Eisen als Bodenkörper ergibt dieselben Werte.

Versuch 11.

Bodenkörper: 1,6 g Eisen, aus Fe_2O_3 reduziert.

Ruhendes Gas. Methanzerfall.

Temp. °C	t	p mm	V ccm	C_2H_4, CO, C_2H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
Reaktionsgas: CH_4 6,81 %, H_2 = 93,01 %, N_2 = 0,18 %							
780	9	767,0	27,75	0,00	00,00	0,00	95,56	4,44
Reaktionsgas: CH_4 39,30 %, H_2 59,20 %, N_2 = 1,50 %							
770	14	776,0	22,70	0,00	0,08	0,09	93,98	6,02
	10	779,0	23,09	0,00	0,00	0,60	89,68	10,42

Ergebnis: Der erste Wert entspricht der unteren Grenze, der letzte stellt den Maximalwert für 770° dar.

Mit Versuch 12 sind die Untersuchungen mit Eisen als Bodenkörper abgebrochen. Untenstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder. Die gefundenen Werte für Methan und Wasserstoff sind in Abhängigkeit von der Tem-

peratur zusammengestellt. Die Tabelle enthält die Mittelwerte aller Beobachtungsergebnisse. Man sieht, daß sich drei Reihen von Gleichgewichten ergeben.

Auf die Bedeutung der einzelnen Gleichgewichtsreihen werde ich im theoretischen Teil näher eingehen.

Temp. °C.	I		II		III	
	CH_4	H_2	CH_4	H_2	CH_4	H_2
697					19,75	80,25
705					18,61	81,39
715			13,02	86,98	17,68	82,32
720			12,07	87,93		
725			11,70	98,30	16,32	83,78
730			10,96	89,04		
740			10,34	89,66	13,30	86,70
750	7,89	92,11	9,84	90,16	12,15	87,85
760	6,99	93,01	9,20	90,80	12,00	88,00
770	6,02	93,98			10,64	89,36
780	4,44	95,56				
800	3,26	96,74	6,27	93 73	8,49	91,51
850	1,19	98,91				
880	0,93	99,17	3,71	96,29		
900					5,99?	94,41?

Versuche über Kobalt.

Wie schon eingangs erwähnt ist, waren auch mit Kobalt als Bodenkörper deutlich zwei Reihen von Gleichgewichtseinstellungen festgestellt worden. Die graphische Darstellung der gefundenen Werte bei Atmosphärendruck mit Temperatur als Abszisse und prozentualem Methangehalt als Ordinate ergab zwei Kurven, die ebenfalls in der Nähe von 720° einen Schnittpunkt zeigten. Es war deshalb in Analogie zum Eisen auch hier denkbar, daß ein Mischkristallfeld existieren könne; dadurch würden aber oberhalb 720° mehrere Gleichgewichtseinstellungen bedingt. Das von Gerh. Boecker[16]) aufgestellte Kobalt-Kohlenstoffdiagramm sagt über die Existenz eines Mischkristallfeldes bei diesen Temperaturen nichts aus, da Boecker seine thermischen Untersuchungen nicht bis in dieses Temperaturgebiet ausgedehnt hat.

Die Methodik bei der Untersuchung über die Spaltung von Methan über Kobalt war dieselbe, die auch beim Eisen

[16]) Metallurgie 9 (1912), 296.

angewandt wurde. Doch habe ich davon Abstand genommen, das Kobalt auf ein Substrat niederzuschlagen. Das aus Kobaltoxyd durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltene Kobalt wurde in dünner Schicht in einem Aloskaschiffchen ausgebreitet und dann in das Reaktionsrohr eingeführt.

Da eine Bildung von C_2H_4 niemals nachgewiesen werden konnte, wird auf den folgenden Seiten keine Spalte für diesen Bestandteil mehr aufgeführt werden.

Versuch 1.

Bodenkörper: 2,01 g Kobalt.

Ruhendes Gas. Methanzerfall.

Temp. °C	Reaktionsgas	t	p mm	V ccm	CO, C_2 H_2 ccm	N_2 cmm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
720°	CH_4 = 13,84 %	7,5	753,7	22,53	0,09	0,02	87,56	12,44
	H_2 = 86,16 %	13	752,4	23,50	0,05	0,11	85,26	14,74
	CH_4 = 24,0 %	18	762,2	23,37	0,08	0,45	86,37	13,63
	H_2 = 76,0 %	8,5	776,7	26,65	0,06	0,09	86,48	13,52
		14	759,9	23,97	0,04	0,18	86,32	13,68
	CH_4 = 39,55 %	10	754,2	24,55	0,07	0,36	87,53	12,47
	H_2 = 60,00 %	14	760,0	23,27	0,14	0,44	86,83	13,17
	N_2 = 0,45 %	24	745,6	24,20	0,00	0,34	87,39	12,61
		23	751,2	23,36	0,06	0,30	87,35	12,65
		16	755,7	25,91	0,08	0,60	86,01	13,99
	CH_4 = 36,98 %	8,5	760,0	24,39	0,05	0,60	85,59	14,41
	H_2 = 62,60 %	24	764,8	24,63	0,00	0,67	85,99	14,01
	N_2 = 0,42 %	11	756,2	23,36	0,04	0,43	86,57	13,43
		16,5	756,4	24,27	0,07	0,52	85,77	14,23
760		17,5	748,0	24,21	0,10	0,44	90,79	9,21
		42	750,0	24,70	0,17	0,64	90,09	9,91
	CH_4 = 99,82 %	47	761,9	23,08	0,13	0,72	91,14	8,86
	N_2 = 0,28 %	29	760,0	24,87	0,10	0,85	91,39	8,61
		19	751,0	24,99	0,11	0,87	90,67	9,33
		23	757,0	25,94	0,08	0,94	90,41	9,95
	CH_4 = 45,00 %	23	753,8	25,79	0,07	0,62	90,95	9,05
	H_2 = 54,60 %	100	754,5	21,75	0,00	1,31	88,64	11,36
	N_2 = 0,40 %	17	749,9	20,78	0,00	0,45	89,72	10,28
		10	740,0	23,29	0,00	0,42	90,12	9,88
		25	764,0	22,29	0,00	0,25	89,30	10,70

Ergebnis: Das Maximum des Methangehaltes liegt
für 720° bei 14,16 %,
für 760° bei 10,29 %;
für diese Temperatur ist noch ein Wert bei 8,72 % wahrscheinlich.

Anmerkung: Ein Parallelversuch ergab für 760° einen Durchschnittswert von 10,22 % Methan.

Versuch 2.

Bodenkörper: Der Bodenkörper von Versuch 1 wird weiter benutzt.

Ruhendes Gas. Methanzerfall.

Temp. °C	Reaktionsgas	t	p mm	V ccm	CO, C_2H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
800	CH_4 = 15,80 %	36	751,0	23,05	0,00	0,16	92,10	7,90
	H_2 = 84.20 %	11	763,2	21,90	0,00	0,08	92,53	7,43
700	„	12	744,0	21,03	0,00	0,00	84,79	15,21
		24	751,5	22,13	0,00	0,00	84,08	15,42
		55	755,7	23,25	0,00	0,21	84,81	15,19
680	CH_4 = 22,17 %	4	746.0	21,46	0,00	0,15	81,79	18,21
	H_2 = 77,73 %	18	760,9	22,09	0,00	0,16	82,12	17,81
900	N_2 = 0,10 %	6	784,4	23,71	0,63	0,57	95,99	4,01
		16	762,4	23.10	0,61	0,63	95,88	4.12
		24	758,0	23,55	0.34	0,33	95,55	4,45
		8,75	759,0	22,15	0,23	0,19	95,95	4,05
	CH_4 = 11,39 %	22	752,3	21,20	0,29	0,24	96,09	3,91
	H_2 = 88,61 %	23	748,0	22,28	0,28	0,17	96,37	3,63
		16	752,5	21,91	0,13	0,55	96,26	3,74

Ergebnis: Dieser Versuch ergibt eine Reihe von Maximalwerten des Methangehaltes für verschiedene Temperaturen und zwar:

680° = 18,05 % CH_4
700° = 15,27 % „
800° = 7,66 % „
900° = 3,76 % „

Anmerkung: Ein Parallelversuch ergab dieselben Werte. Doch ist der Wert für 900° unsicher. In der Analyse traten größere Mengen Kohlenoxyd auf, deren Entstehung zunächst unerklärlich war. Als aber nach Beendigung des Versuches das Aloskaschiffchen mit Salz-

säure ausgekocht und dann mit Wasser behandelt wurde, zerfiel es zu einem grauen Pulver. Bei früheren Versuchen wurde diese Erscheinung nicht beobachtet; merkwürdig jedoch war, daß öfters die rein weiße Farbe des Aloskaschiffchens in eine graue übergegangen war. Vielleicht hat bei diesen hohen Temperaturen die Kieselsäure des Schiffchens unter Bildung eines Kobaltsilizides mit dem Kobalt reagiert; der dabei freiwerdende Sauerstoff würde mit dem Methan sich zu Kohlenoxyd umsetzen.

Um eine direkte Berührung des Kobalts mit der Kieselsäure des Schiffchens zu verhindern, fütterte ich von Versuch 4 an das Schiffchen mit reinem Aluminiumoxyd aus. Letzteres wurde mit wenig Wasser angerührt und in dünner Schicht auf die Innenwände des Aloskaschiffchens aufgetragen. Nach vorsichtigem Trocknen wurde das Schiffchen stark geglüht.

Versuch 3.

Bodenkörper: 1,87 g Kobalt.

Ruhendes Gas. Methanzerfall.

Temp. °C	Reaktionsgas	t	p mm	V ccm	CO, C_2 H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
760	CH_4 = 8.39 %	8,75	767,2	29,45	0,07	0,06	94,04	5,96
	H_2 = 91,61 %	13,75	751,7	26,49	0.00	0,10	92,47	7,53
	Methanzerfall	10	753,5	25,44	0,00	0,10	91,53	8,47
	Methansynthese: Bodenkörper mit Wasserstoff behandelt.							
	H_2	14	778,6	24,87	0,00	0,00	97,63	2,37
	H_2	Bodenkörper mit H_2 vollkommen entkohlt.						
	CH_4 = 6,42 %							
	H_2 = 93,58 %	9	766,3	25,89	0,00	0,13	95,36	4,64
	Methanzerfall							
	H_2	Bodenkörper mit H_2 vollkommen entkohlt.						
	CH_4 = 4,89 %	7	761,3	24,47	0,00	0,05	96,15	3,85
	H_2 = 95,11 %	21	759,1	25,30	0,03	0.00	95,94	4,06
	Methanzerfall	17	762,2	25,39	0,00	0,00	95,56	4,44
	H_2	Bodenkörper mit H_2 vollkommen entkohlt.						
	CH_4 = 2,88 %	21	760,0	24.86	0,00	0,06	97.58	2,42
	H_2 = 97,12 %	5	748,5	25,51	0,00	0,02	97.46	2,54
	Methanzerfall	14	756,6	25,76	0,00	0,00	97,32	2,68
		7.75	763,1	25,49	0,00	0,00	97,17	2,83

Ergebnis: Versuch 3 zeigt, daß es möglich ist, eine untere Grenze des Methangehaltes (für eine bestimmte Temperatur) anzugeben, unterhalb der Methan nicht mehr zerfällt. Oberhalb dieser Grenze zerfällt Methan so lange, bis die Konzentration des Kohlenstoffs im Bodenkörper der Konzentration des Methans in der Gasphase entspricht. Diese untere Grenze liegt bei 760° bei einem Methangehalt von 2,42 % ungefähr. Dieser Wert ergibt sich sowohl durch Methanzerfall als auch durch Methansynthese. Beim Methanzerfall muß man sich diesem Wert durch immer kleinere Methangehalte im Reaktionsgas nähern. Natürlich ist der Bodenkörper vorher vollkommen zu entkohlen.

Die Methansynthese kann nur ausgeführt werden, wenn der Kohlenstoffgehalt des Bodenkörpers zur Bildung des Gleichgewichts hinreicht.

Versuch 4.

Bodenkörper: 2,12 g Kobalt.

Ruhendes Gas. Methanzerfall.

Temp. °C	Reaktionsgas	t	p mm	V ccm	CO, C_2H_4 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
720°	CH_4 = 9,32 %	21	768,7	23,56	0.00	0,08	91,59	8.41
	H_2 = 90,68 %	4,5	755,3	22,15	0,00	0,13	90,47	9,53
	H_2	Bodenkörper mit Wasserstoff vollständig entkohlt.						
730°	CH_4 = 9,32 %	3,5	758,0	21,86	0,00	0,09	91,28	8,72
	H_2 = 90,63 %	17,4	753,0	23,10	0,00	0,12	91,14	8,86
		4	759,7	23,68	0,00	0,16	80,99	9,01
	H_2	Bodenkörper mit Wasserstoff vollständig entkohlt.						
740°	CH_4 = 6,03 %	5	762,7	24,28	0,00	0,08	94,67	5,33
	H_2 = 93,97 %	15,5	752,0	22,88	0,00	0,13	94,07	5,96
	H_2	Bodenkörper mit Wasserstoff vollständig entkohlt.						
770°	CH_4 = 1,93 %	5	758,2	22,15	0,00	0,11	98,25	1,75
	H_2 = 98,07 %							
	H_0	Bodenkörper mit Wasserstoff vollständig entkohlt.						
790	CH_4 = 1,09 %	11	754,0	20,45	0,00	0,15	99,56	0,44
	H_2 = 98,77 %	8	759,2	21,35	0,00	0,08	99,22	0.78
	N_2 = 0,14 %							

Ergebnis: Dieser Versuch gibt uns die untere Grenze der Methanwerte für verschiedene Temperaturen an. Es

ist möglich, daß der eigentliche Wert noch ein wenig tiefer liegt; jedoch ist es aus analytischen Gründen außerordentlich schwierig, diesen Wert genauer zu bestimmen.

Die untere Grenze ist:

für 720° $CH_4 = 8{,}41\ \%$
„ 740° „ $= 5{,}33\ \%$
„ 760° „ $= 2{,}42\ \%$
„ 770° „ $= 1{,}75\ \%$
„ 790° „ $= 0{,}44\ \%$

Versuch 5.

Bodenkörper: Der Bodenkörper von Versuch 4 wurde scharf reduziert und benutzt.

Nr.	Temp. °C	Reaktionsgas-gas	t	p mm	V ccm	CO, C_2H_2 ccm	N_2 ccm	H_2 Vol. %	CH_4 Vol. %
		Ruhendes Gas.						Methanzerfall.	
1	780	$CH_4 = 8{,}40\ \%$	3,75	745,2	24,36	0,00	0,36	93,96	6,04
2		$H_2 = 91{,}13\ \%$	18	743,0	24,15	0,00	0,39	92,51	7,49
3		$N_2 = 0{,}47\ \%$	19	745,2	22,33	0,00	0,30	91,56	8,44
4		$CH_4 = 20{,}20\ \%$ $H_2 = 79{,}48\ \%$ $N_2 = 0{,}32\ \%$	8	763,2	22,82	0,00	0,43	91,22	8,78
5	830°		17	788,0	22,82	0,00	0,43	93,56	6,35
6			6	722,5	21,33	0,00	0,43	93,73	6,27

Ergebnis: Dieser Versuch zeigt bei 780° steigende Werte der Methankonzentration in der Gasphase in Abhängigkeit von dem Kohlenstoffgehalt des Bodenkörpers. Der Maximalwert ist 8,78 % CH_4. Weiterhin sind noch Werte bei 830° bestimmt, deren Durchschnitt 6,30 % CH_4 ist.

Mit Versuch 5 wurden die Versuche über Kobalt abgeschlossen.

In untenstehender Tabelle sind die Messungsergebnisse zusammengefaßt. Es ergeben sich deutlich zwei Reihen von Werten. Dazwischen liegt eine undeutlich ausgeprägte Reihe, die nur durch zwei Werte vertreten ist. Mit der Bedeutung der Ergebnisse werden wir uns im theoretischen Teil beschäftigen.

Temp. °C	I		II		III	
	CH_4	H_2	CH_4	H_2	CH_4	H_2
680					17,60	82,40
700					15,26	84,74
720	8,41	91,59				
740	5,33	94,67				
760	2,42	97,58	8,72	91,28	10,26	89,74
770	1,75	98,25				
780					8,78	91,22
790	0,44	99,56				
800					7,58	92,42
830					6,30	93,70
900			3,70	96,30		

II. Teil.

Theoretisches.

Bei den vorstehenden Versuchen handelt es sich um die Messung heterogener Gleichgewichte. Die Gibbs'sche Phasenregel zeigt, daß wir es mit bivarianten Gleichgewichten zu tun haben. Es liegen 3 Phasen vor: 2 Bodenkörper als feste Phasen und die Gasphase; an Komponenten haben wir ebenfalls drei: Ferrit, Kohlenstoff und Wasserstoff. Die beiden Freiheitsgrade sind Druck und Temperatur. Bei den Messungen ist aber der Druck festgelegt worden, da die einzelnen Versuche bei Atmosphärendruck durchgeführt sind.

A. Zuerst sollen die Ergebnisse, die bei der Spaltung bzw. Synthese des Methans über Eisen gewonnen sind, einer näheren theoretischen Behandlung unterzogen werden. Die Tabelle auf Seite 23 zeigt deutlich drei Reihen von Gleichgewichtseinstellungen. Die Reihe I enthält die niedrigsten Werte für Methan. Das sind die Ergebnisse, die stets zu Beginn des Versuches, wenn reiner Ferrit als Bodenkörper vorlag, gewonnen wurden. Doch konnten dieselben nicht beliebig oft nach einander erhalten werden; nach Abgabe einer verhältnismäßig geringen Menge Kohlenstoff an den Bodenkörper durch Zerfall von Methan wurde der Methangehalt in der reagierenden Gasphase höher und zeigte proportional dem steigenden Kohlenstoffgehalt des Bodenkörpers steigende Werte. Diese strebten einem Endwert zu, der gleichzeitig der Maximalwert des Methans für die betreffende Temperatur war .Ein höherer Wert wurde selbst nach langem Behandeln mit Methan und nach Abgabe größerer Mengen Kohlenstoff an den Bodenkörper nicht beobachtet. Reihe III der Tabelle zeigt uns diese Maximalwerte. Doch stellten sich öfters, besonders nach langer Dauer des Versuches, ferner bei der Einwirkung von Wasserstoff auf den Bodenkörper diejenigen Werte ein, die in Reihe II der Tabelle aufgeführt sind. Oberhalb 800° ist diese Reihe bevorzugt. Nur wenn als Bodenkörper Eisenkarbid vorliegt, wie in Versuch 9, kann man mit der Möglichkeit rechnen, bei diesen hohen Temperaturen Reihe III zu erreichen. Der vorhin erwähnte Versuch zeigt einen

Methanwert von 5,59 % bei 900°. Bis 800° dagegen stellen sich über Eisenkarbid in Reaktion mit einem Methan-Wasserstoffgemisch jedesmal die Werte der Reihe III ein.

Einer Erklärung der einzelnen Reihen kommen wir näher, wenn wir die gefundenen Werte in Abhängigkeit von der Temperatur bei Atmosphärendruck graphisch darstellen. Um die Ergebnisse vorliegender Untersuchung mit den entsprechenden Untersuchungen von Krägeloh und Eisenstecken in Beziehung zu bringen, sind auch deren Werte in die graphische Darstellung aufgenommen.

So ergibt sich die Figur, die in der Zeitschrift für anorg und allgem. Chemie 164 (1927), 169 wiedergegeben ist.

Man sieht, daß die von Krägeloh und Eisenstecken gefundenen Kurven 1 und 2 sich über ihrem Schnittpunkt S' hinweg fortsetzen. Die Kurve 2 oder vielmehr ein Zweig dieser Kurve verläuft nunmehr unterhalb der Kurve 1, die den Werten der Reihe II der Tabelle entspricht und endet bei ungefähr 900°; sie gibt die Werte der Reihe I wieder und ist oberhalb 700° als 2a bezeichnet. Die Kurve 2 verzweigt sich nämlich bei S in der Nähe von 695°; den Zweig 2a haben wir soeben verfolgt; der Zweig 2b, der durch die Werte der Reihe III gebildet wird, verläuft oberhalb der Kurve 1 und wird oberhalb 800° unsicher.

Besser noch kommen der Verzweigungspunkt und der Schnittpunkt der Kurven sowie der Verlauf der Kurven zum Ausdruck, wenn man die Logarithmen ihrer Gleichgewichtskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur graphisch darstellt. Wir berechnen die Gleichgewichtskonstanten nach der Formel:

$$K_c = \frac{C_{CH_4}}{C^2_{H_2}} \text{ bezw. } K_p = \frac{x}{(1-x)^2\, p}.$$

Darin bedeutet x den Molenbruch des Gases an Methan, 1—x den an Wasserstoff; P ist der herrschende Gesamtdruck in Atmosphären. In unsern Versuchen P = 1.

Die auf diese Weise gefundenen Werte sind in der Zeitschrift für anorg. und allgem. Chemie 164 (1927), 178 zusammengestellt. Ebenfalls findet sich dort die graphische Darstellung der diesen Werten entsprechenden Kurven.

Die Erklärung des Verzweigungspunktes S bei 695°, sowie des Schnittpunktes S' bei 720° hat R. Schenck in

„Stahl und Eisen" 46 (1926), 665 und ausführlicher in der Zt. f. anorg. u. allgem. Chemie 164 (1927), 147 gegeben.

Verfolgen wir die Kurve 2, von der wir wissen, daß sie das Gleichgewicht zwischen Fe_3C und CH_4/H_2 zum Ausdruck bringt, wo der Bodenkörper also aus Eisenkarbid neben Ferrit besteht, in das Gebiet hoher Temperaturen, so verlangt das Auftreten des Mischkristallfeldes im Eisen-Kohlenstoffdiagramm auch für unsern Fall, jedenfalls innerhalb eines bestimmten Gebietes der Kohlenstoffkonzentration im Bodenkörper, das Auftreten einer neuen Phase im Bodenkörper, der Mischkristalle. Die untere Grenze des Mischkristallfeldes wird gegeben durch den Perlitpunkt, der gewöhnlich als bei 720° liegend angenommen wird.

Behandle ich oberhalb dieses Punktes reines Eisen mit einem Methan-Wasserstoffgemisch, so wird, falls die Methankonzentration unterhalb einer bestimmten Grenze liegt, der Bodenkörper als reine Fe-Phase vorhanden bleiben, Methan also nicht gespalten werden; nehme ich den Gehalt an Methan höher, als jene bestimmte Grenze angibt, so wird Methan gespalten und demzufolge Kohlenstoff an den Bodenkörper abgegeben. Letzterer ist nunmehr, eine genügende Kohlenstoffmenge vorausgesetzt, in der Lage, Mischkristalle zu bilden . Damit steigt aber der Kohlenstoffdampfdruck des Bodenkörpers; Methan wird nicht mehr bis zum Grade gespalten wie vorher. Die Höhe des Methangehaltes in der reagierenden Gasphase steigt mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes des Mischkristallfeldes, bis dieser Wert sein Maximum erreicht. Vorausgesetzt ist natürlich immer, daß das einwirkende Gas hinreichend hohen Methangehalt aufweist, um fortwährend Kohlenstoff an den Bodenkörper abgeben zu können. Das erwähnte Maximum ist[17]) durch die Kurve 2b angegeben. Hier liegt die Grenze des Mischkristallfeldes nach der Seite des höheren Kohlenstoffgehaltes zu . Längs dieser Grenze stehen Eisenkarbid und Karbidmischkristalle mit der Gasphase im Gleichgewicht. Die andere Grenze des Mischkristallfeldes bringt also das Gleichgewicht zwischen Ferrit und verdünnten Mischkristallen einerseits und der Gasphase andererseits zum Ausdruck. Sie ist durch die Kurve 2a wiedergegeben. Es ist ohne weiteres klar, daß dieses Grenzgleichgewicht nicht beliebig oft erhalten werden kann; Bedingung ist eben, daß

[17]) Figur s. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 164 (1927), S .169.

die Konzentration des Methans in dem einwirkenden Gas klein ist.

Nun ist auch verständlich, daß die Werte der Kurve 2b oberhalb 800° nur mehr unter günstigen Bedingungen gewonnen werden können. Oberhalb dieser Temperatur wird der Zerfall des Zementits in seine Elemente, die Temperung merklich stark. Das primär gebildete Eisenkarbid zerfällt in Kohlenstoff und Karbidmischkristalle; dementsprechend muß sich eine neue Gleichgewichtslage herausbilden, die durch die Kurve 1 wiedergegeben ist. Diese Kurve ist die direkte Fortsetzung der katalytischen Kohlenstoffkurve von Krägeloh und Eisenstecken. Für die Richtigkeit der vorliegenden Messungen dieser Kurve spricht besonders noch, daß sie gut mit der von F. E. C. Scheffer[18]), T. Dokkum und J. Al aus ihren Versuchen mit Nickel berechneten Kurve übereinstimmt. Die gefundene Kurve weist in ihrem weiteren Verlaufe fast dieselben Werte für das Gleichgewicht $CH_4 = C + 2H_2$ auf, die die eingangs erwähnten englischen Forscher gefunden haben. Hiernach sind also die von Mayer und Altmayer berechneten Methanwerte als zu niedrig anzusehen.

Die graphische Darstellung zeigt, daß die Kurve 1 bei ungefähr 720° die Kurve 2a schneidet. Dieser Schnittpunkt ist identisch mit dem Vereinigungspunkte der Kurven 1 und 2 nach Eisenstecken. Da wir keinen Anhaltspunkt dafür haben, daß ein Umwandlungspunkt für die Reaktion

$$Fe_3C = 3\ Fe + C$$

existiert, können wir nur annehmen, daß dieser Schnittpunkt dem Punkte S' des Eisen-Kohlenstoffdiagrammes entspricht. Hier stehen Kohlenstoff, Ferrit und karbidhaltige Mischkristalle miteinander im Gleichgewicht. Diese Erklärung steht mit den vorliegenden Versuchsergebnissen im guten Einklang. Die Definition unserer Kurven 1 und 2a erfordert auch für unseren Schnittpunkt die Koexistenz von Kohlenstoff, Ferrit und Karbidmischkristallen im Gleichgewicht mit der Gasphase. Auf diese Weise finden die Ergebnisse dieser Untersuchung ihre zwanglose Erklärung. Auffallend ist allerdings der verhältnismäßig große Unterschied in Bezug auf die Lage dieser Punkte S und S'. Nach dem Eisen-Kohlenstoffdiagramm liegt der Punkt S bei 721°, der Punkt S' bei 733°; ich finde dagegen für S 695°

[18]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 45 (1926) 803.

und für S' 720°. Es sind eben ganz verschiedene Methoden, die zur Bestimmung dieser Punkte führen: die thermische Analyse bezw. metallographische Untersuchung und das hier nach den Prinzipien der Gleichgewichtslehre durchgeführte Verfahren.

B. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Kobalt. Auch dort ergeben sich 3 Reihen von Werten, die in der Tabelle auf Seite 29 aufgeführt sind. Da die Bedingungen für das Auftreten der einzelnen Gleichgewichtsreihen dieselben sind wie beim Eisen, wird man wohl nicht fehlgehen in der Annahme, daß es sich um analoge Systeme handelt. Die Reihe I stellt sich stets zu Beginn des Versuches bei frischem Bodenkörper ein. Dabei muß der Methangehalt des einwirkenden Gases sehr gering sein und darf sich nicht sehr von dem Gleichgewichtsgehalt unterscheiden. Sonst genügt die geringe Menge abgeschiedenen Kohlenstoffs zur Bildung von Mischkristallen, und es stellen sich im Gleichgewicht Methanwerte des Mischkristallfeldes ein. Versuch 3 zeigt, wie diese Grenzlage gefunden wird. Findet man eine größere Differenz zwischen dem anfänglichen Gehalt an Methan im einwirkenden Gase und dem Gehalt im Gleichgewichtszustande, so muß der Bodenkörper vollständig entkohlt werden. Dieses ist durch öfteres Behandeln mit Wasserstoff leicht zu erreichen.

Durch Einwirkung eines Gases mit höherem Methangehalt gelangt man in das Gebiet der Mischkristalle. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Mischkristallfeldes steigt der Methangehalt des Gases im Gleichgewichtszustand. Als Endwert ist wiederum der Maximalwert des Methangehaltes anzusehen, der bei der betreffenden Temperatur überhaupt gefunden werden kann. Diese Maximalwerte sind in Reihe III der Tabelle aufgeführt. Beim Kobalt zeigt sich insofern eine Schwierigkeit, als es unterhalb 900° nur schwer gelingt, Werte der Reihe II zu verwirklichen.

Trägt man die gefundenen Werte in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Koordinatensystem ein[19]), so sieht man ohne weiteres die Aehnlichkeit mit der graphischen Darstellung, die wir bei den entsprechenden Versuchen mit Eisen als Bodenkörper gefunden haben. Wir dürfen daher annehmen, daß es sich im Bodenkörper um die entsprechenden Phasen handelt.

[19]) S. Zeitschr. f. Metallkunde 1928, S. 96. Figur 9.

Unterhalb der Kurve 2a besteht der Bodenkörper aus reinem Kobaltmetall. Zwischen 2a und 2b liegt das Mischkristallfeld. Die obere Grenze 2b stellt wiederum das Gleichgewicht zwischen Kobaltkarbid und Karbidmischkristallen dar . Als Unterschiede zwischen dem System Eisen und Methan und Kobalt und Methan sind folgende hervorzuheben. Beim Kobalt verläuft die Kurve 2a viel tiefer und trifft schon bei 800° die Abszisse. Der Schnittpunkt der Kurven 2a und 1 liegt bei ungefähr 695°, also 25° niedriger als der entsprechende Punkt S' beim System Eisen; der Verzweigungspunkt der Kurve 2 liegt bei 685°. Die Kurve 2b verläuft ebenfalls niedriger als beim Eisen, zeigt sich aber bedeutend stabiler, d. h. es lassen sich noch oberhalb 800° Werte dieser Kurve feststellen. Dieses steht in bester Uebereinstimmung mit dem weniger stark endothermen Charakter der Verbindung Kobaltkarbid. Eisenstecken findet für die Bildungswärme des Kobaltkarbides

$$C + n\,Co = Co_nC - 10{,}6\ Cal.$$

Als Bildungswärme des Eisenkarbides findet er

$$3\,Fe + C = Fe_3C - 15{,}4\ Cal.$$

Es ist ohne weiteres verständlich, daß der Kohlenstoffdampfdruck des Kobaltkarbides geringer ist als der des Eisenkarbides. Demzufolge muß die Kurve 2b, die sich ja aus dem Kohlenstoffdampfdruck des Karbides herleitet, geringere Werte an Methan beim Kobalt aufweisen. Umgekehrt zeigt sich das Kobaltkarbid beständiger; seine Tendenz zur Temperung ist geringer. Daraus erklärt sich wiederum, weshalb die Kohlenstoffkurve so schwer verwirklicht werden kann.

In untenstehender Tabelle habe ich die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten, nach steigender Temperatur geordnet, zusammengestellt, die nach der früher erwähnten Formel berechnet sind.

Temp. °C	10log Kp_1	10log Kp_2	10log Kp_{2a}	$T^{-1}.10^4$
480	0,6948	1,4119		13,29
580	0,9583—1	0,3295		11,72
640	0,5999—1	0,7869—1		10,95
680	0,3796—1	0,4681—1		10,49
700	0,2808—1	0,3270—1		10,29
710	0,2388—1			10,17
720	0,18234—1	0,28368—1	0,0005—1	10,07
730			0,7743—1	9,97
740	0,1352—1			9,87
760	0,0198—1	0,1052—1	0,4051—2	9,68
770			0,2584—2	9,58
780		0,0233—1		9,49
790			0,6473—3	9,40
800		0,9481—2		9,31
830		0,8559—2		9,06
900	0,6009—2			8,52

Ordnet man die gefundenen logarithmischen Kp-Werte in Abhängigkeit von $T^{-1}.10^4$ in einem Koordinatensystem an, so stellen die Verbindungslinien der eingezeichneten Punkte Geraden dar.

Versucht man, die Ergebnisse dieser Arbeit einem Kobalt-Kohlenstoffdiagramm einzuordnen, so ergibt sich folgendes: G. Boecker[20]) hat durch thermische Analyse das Kobalt-Kohlenstoffdiagramm aufgestellt. Ferner hat G. Ruff[21]) noch eine Ergänzung für höhere Temperaturen gegeben.

Wir sehen, daß das Diagramm in dem oberen Teile durchaus dem Eisen-Kohlenstoffdiagramm entspricht. Doch sind die Temperaturen bedeutend höher; die eutektische Gerade liegt z. B. bei 1300°. Unterhalb dieser Temperatur hat Boecker die Existenz eines Mischkristallfeldes bewiesen. Bei tieferer Temperatur waren jedoch die Haltepunkte bei der thermischen Untersuchung nicht mehr deutlich ausgeprägt. Bei der großen Aehnlichkeit, die zwischen Kobalt und Eisen in chemischer Hinsicht besteht, dürfen wir es auf Grund unserer Versuchsergebnisse unternehmen, das Kobalt-Kohlenstoffdiagramm zu ergänzen. Ziehen wir[22]) die

[20]) Metallurgie 9 (1912), 296.

[21]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 45 (1912), 3139.

[22]) Zeitschr. f. Metallkunde 1928. S. 96. Figur 10.

von Boecker gegebene Kurve E F tiefer bis zu 685°, so muß nach allem, was wir gefunden haben, hier der dem Perlitpunkt S entsprechende Punkt S sein. Hier ist der tiefste Punkt des Mischkristallfeldes. Denken wir nun an die Bedeutung der Reihe I in der Tabelle auf Seite 29, so sind wir imstande, die Grenzen des Mischkristallfeldes anzugeben. Wir ziehen von S aus eine Kurve, die die Ordinate im Punkte G bei 800° trifft; dann ist das Mischkristallfeld begrenzt durch die Kurvenzüge AE, ES und SG. Ziehen wir nun etwa parallel zu ES von S' = 695° eine Kurve, so wäre auch die Bedeutung der Reihe II erklärt. Somit stellen die gefundenen Linien eine Ergänzung zum Kobalt-Kohlenstoffdiagramm dar.

Vielleicht erscheint die Verlängerung der von Boecker bestimmten Linie EF nach S in der Führung der Richtung etwas gezwungen. Wenn man aber bedenkt, daß Boecker selbst angibt, daß bei diesen Temperaturen die Bestimmung mit Hilfe der thermischen Analyse wegen der geringen Ausgeprägtheit der Haltepunkte sehr schwierig ist, wird man diese Linienführung wohl nicht als verfehlt ansehen können.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, der mir das Thema dieser Arbeit stellte, für die stets bereitwilligst gewährte Unterstützung und das fördernde Interesse aufrichtigen Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Am 16. September 1900 wurde ich als Sohn des Landwirts Hermann Klas zu Hemsen geboren. Nach Besuch der Volksschule trat ich in das Gymnasium zu Meppen ein, das ich im Januar 1920 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Chemie zu studieren. Von W. S. 1919/20 bis W. S. 1926/27 war ich bei der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster immatrikuliert. Im S. S. 1923 bestand ich die erste Verbandsprüfung und im W. S. 1924/25 die Verbandshauptprüfung.